

**MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**  
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

EP 00/3171

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17 I(a) OR (b)



INV. IND.

**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per .....**

N. MI99 A 000829

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, li **24 MAR. 2000**

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE  
**DI CARLO**

*Atal...*

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione DE NORA S.p.A. 85  
Residenza MILANO codice 05987010153  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome \_\_\_\_\_ cod. fiscale \_\_\_\_\_  
denominazione studio di appartenenza \_\_\_\_\_  
via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

COME SOPRA  
via BISTOLFI n. 35 città MILANO cap 20134 (prov) MI

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_  
CELLA A COMBUSTIBILE RAFFREDDATA MEDIANTE INIEZIONE DIRETTA DI ACQUA LIQUIDA

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome  
1) BRAMBILLA MASSIMO 3) \_\_\_\_\_  
2) MAZZUCHELLI GABRIELE 4) \_\_\_\_\_

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIoglimento RISERVE Data N° Protocollo
1) _____	_____	_____	____/____/____	_____	____/____/____ ____/____/____
2) _____	_____	_____	____/____/____	_____	____/____/____ ____/____/____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.	PROV	RIS	n. pag.	n. tav.	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....	SCIoglimento RISERVE Data N° Protocollo
Doc. 1)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<u>26</u>	<u>10</u>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....	____/____/____ ____/____/____
Doc. 2)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....	____/____/____ ____/____/____
Doc. 3)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			designazione inventore .....	____/____/____ ____/____/____
Doc. 4)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			documenti di priorità con traduzione in italiano .....	____/____/____ ____/____/____
Doc. 5)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			autorizzazione o atto di cessione .....	____/____/____ ____/____/____
Doc. 6)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			nominativo completo del richiedente .....	____/____/____ ____/____/____
Doc. 7)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire 565.000 obbligatorio

COMPILATO IL 19 04 1999 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I) FEDERICO DE NORA, VICE PRESIDENTE

CONTINUA S/NO NO SI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO codice 15

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI99A 000829 Reg. A

L'anno millenovecento NOVANTANOVE, il giorno VENTUNO, del mese di APRILE

il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro  
dell'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

NUMERO DOMANDA

MI99A 000829

REG. B

DATA DI DEPOSITO 21/04/1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILAS

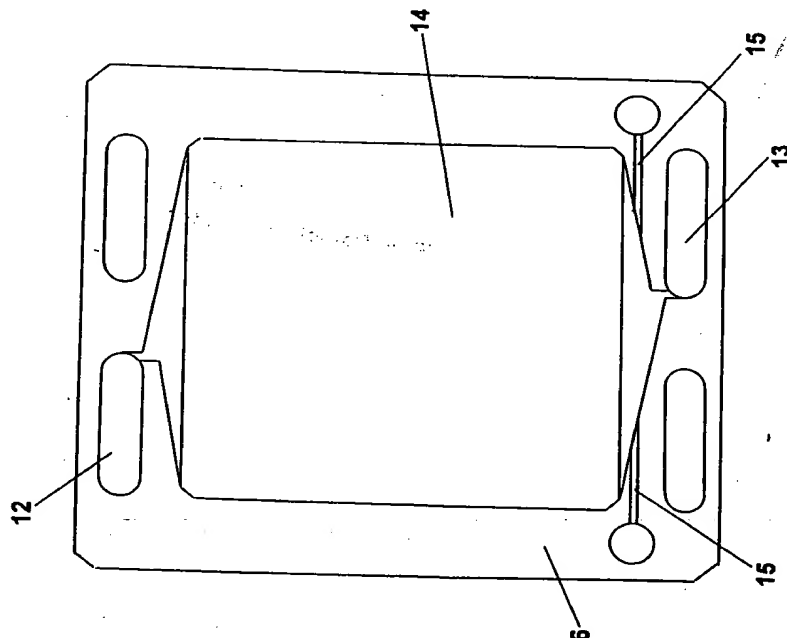
## D. TITOLO

CELLA A COMBUSTIBILE RAFFREDDATA MEDIANTE INIEZIONE DIRETTA DI ACQUA LIQUIDA

## L. RIASSUNTO

Viene descritto uno stack di celle a combustibile a membrana polimerica, nel quale l'asportazione del calore generato in seguito alla produzione di corrente elettrica e l'umidificazione delle membrane a scambio ionico impiegate come elettroliti vengono realizzate mediante iniezione diretta di un flusso di acqua proveniente da un unico circuito idraulico. Lo stack così realizzato risulta più compatto, meno costoso e di più facile gestione operativa.

## M. DISEGNO



## DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME : DE NORA S.p.A.

21 APR. 1999

L'invenzione è relativa ad una cella a combustibile, e più precisamente ad una cella a combustibile che impiega una membrana polimerica in funzione di elettrolita.

Le celle a combustibile sono generatori elettrochimici di energia elettrica sotto forma di corrente continua; esse convertono cioè l'energia libera di reazione di un combustibile (ad esempio una miscela gassosa contenente idrogeno, ovvero alcoli leggeri quali metanolo o etanolo) con un comburente (ad esempio aria ovvero ossigeno) senza degradarla completamente allo stato di energia termica, e pertanto senza soggiacere alle limitazioni del ciclo di Carnot. Per realizzare la desiderata conversione dell'energia chimica in energia elettrica, il combustibile viene ossidato all'anodo della cella, liberando contemporaneamente ioni  $H^+$ , mentre il comburente viene ridotto al catodo, consumando ioni  $H^+$ ; i due poli del generatore devono essere separati da un opportuno elettrolita, che ha la funzione di sostenere il processo permettendo un flusso continuo di ioni  $H^+$  dall'anodo al catodo, impedendo contemporaneamente il passaggio di elettroni da un polo all'altro, per rendere massima la differenza di potenziale elettrico tra i due elettrodi. Tale differenza di potenziale costituisce infatti la forza motrice del processo stesso. Le celle a combustibile sono considerate una eccellente alternativa ai sistemi tradizionali di generazione elettrica, soprattutto per via dell'impatto ambientale estremamente favorevole (assenza di emissioni nocive e di rumore, formazione di acqua come unico sottoprodotto); esse trovano impiego sia nel campo della generazione di potenza fissa di taglia

varia (centrali elettriche, gruppi di continuità etc.) sia nel campo dei veicoli di vario genere (autotrazione elettrica, generazione di energia motrice o ausiliaria in applicazioni navali, sottomarine e spaziali).

Le celle a combustibile ad elettrolita polimerico offrono, rispetto al caso generale, ulteriori vantaggi, per via della rapidità di avviamento e di raggiungimento delle condizioni ottimali di regime, della elevata densità di potenza, della intrinseca affidabilità connessa sia all'assenza di parti in movimento, sia all'assenza di fenomeni di corrosione e di cicli termici onerosi per i materiali: infatti, fra tutte le celle a combustibile note nell'arte, quelle ad elettrolita polimerico presentano in assoluto la più bassa temperatura di esercizio (usualmente, 70-100°C).

L'elettrolita polimerico comunemente impiegato allo scopo è una membrana a scambio ionico, e più precisamente una membrana a scambio cationico, vale a dire un polimero chimicamente inerte, in parte funzionalizzato con gruppi in grado di subire una idrolisi acido-base con conseguente separazione di carica elettrica; l'idrolisi in oggetto consiste, più precisamente, nel rilascio di ioni positivi (cationi), e nella formazione di cariche fisse negative sul polimero che costituisce la membrana. Sulla superficie della membrana vengono applicati elettrodi porosi, che permettono il passaggio dei reagenti attraverso il loro spessore fino all'interfaccia con la membrana. Su tale interfaccia viene applicato, lato elettrodo e/o lato membrana, un catalizzatore, ad esempio nero di platino, che favorisce la relativa semir azione di ossidazione del combustibile o riduzione del comburente. Questa costruzione consente tra l'altro il trasporto continuo di cationi in seguito all'applicazione di una differenza di potenziale

elettrico tra una faccia e l'altra della membrana ed alla contemporanea chiusura esterna del circuito; poiché nelle celle a combustibile il cation che viene trasportato è costituito dallo ione  $H^+$ , come descritto precedentemente, la differenza di potenziale applicata, derivante dal fatto di alimentare una specie a potenziale inferiore all'anodo ed una a potenziale superiore al catodo, consente, alla chiusura esterna del circuito elettrico, di attivare un fenomeno di conduzione protonica nella membrana e di flusso di elettroni (cioè corrente elettrica) nel circuito esterno.

La conduzione protonica è una condizione essenziale per il funzionamento di una cella a combustibile, ed è uno dei parametri decisivi a determinarne l'efficienza; una conduzione protonica insufficiente è causa di una elevata diminuzione della differenza di potenziale ai poli della cella (tensione di cella) una volta realizzata la chiusura del circuito elettrico sul carico resistivo esterno che utilizza la corrente prodotta. Questo a sua volta determina l'incremento della dissipazione dell'energia di reazione in calore, e la conseguente diminuzione dell'efficienza elettrica di conversione del combustibile.

Esistono in commercio numerose membrane a scambio cationico che offrono ottime caratteristiche di conduzione protonica, e trovano vasta applicazione in celle a combustibile industriali: si possono citare, ad esempio, quelle commercializzate con i marchi Nafion® dalla Dupont de Nemours, U.S.A., Gore Select® dalla Gore, U.S.A., Aciplex® dalla Asahi Chemicals, Giappone. Tutte queste membrane soffrono di una limitazione di processo intrinseca al loro meccanismo di funzionamento: poiché la separazione di carica elettrica che permette la conduzione protonica avviene mediante idrolisi, esse

sviluppano la loro conducibilità solo in presenza di acqua liquida al loro interno. Nonostante la formazione di acqua sia una conseguenza intrinseca dell'esercizio di una cella a combustibile, essa risulta quasi invariabilmente insufficiente a mantenere il corretto stato di idratazione della membrana, soprattutto quando si voglia operare ad una densità di corrente sufficientemente elevata. Un regime di elevata densità di corrente ha infatti come ovvia conseguenza la diminuzione dei costi di installazione a parità di potenza generata, ma anche la diminuzione di efficienza elettrica e la generazione di una più elevata quantità di calore. La notevole quantità di calore generata in una cella a combustibile che opera a densità di corrente di pratica applicazione (ad esempio tra 150 e 1500 mA/cm<sup>2</sup>) deve essere efficacemente asportata per consentire la termostatazione del sistema, non solo per via della limitata stabilità termica delle membrane a scambio cationico, solitamente inadatte all'esercizio al di sopra dei 100°C, ma anche per limitare il più possibile l'evaporazione dell'acqua prodotta e la sua conseguente asportazione da parte del flusso di inerti e di reagenti non convertiti in uscita cella. Inoltre, poiché la tensione ai poli di una singola cella a combustibile è troppo limitata per consentirne lo sfruttamento pratico, tali celle vengono solitamente impilate in serie elettrica con connessioni bipolari ed assemblate in configurazioni tipo filtro pressa, con alimentazione dei reagenti in parallelo, come descritto nel brevetto U.S. N. 3,012,086. Una siffatta batteria di celle a combustibile, comunemente denominata "stack", presenta una forma aggravata del problema di asportazione del calore rispetto ad una cella singola, nella quale è possibile sfruttare in parte la convezione termica attraverso le pareti esterne. Per questo motivo, tutti i



disegni di stack dello stato dell'arte sono equipaggiati di appositi circuiti idraulici che realizzano l'asportazione del calore per mezzo dello scambio termico con un fluido in circolazione; tale fluido può essere alimentato all'interno di serpentine ricavate nei piatti bipolari, oppure in camere intermedie tra le singole celle ed in connessione elettrica con esse, soluzioni che complicano la realizzazione degli stacks, incrementandone pesi ed ingombri, vale a dire riducendone la densità di potenza, parametro la cui massimizzazione è altamente desiderata soprattutto nel caso di applicazioni mobili.

Una soluzione un po' meno onerosa sotto questo punto di vista è descritta nella domanda di brevetto WO 98/28809, dove il fluido di raffreddamento viene fatto circolare in una sezione periferica del piatto bipolare adiacente alla superficie attiva della cella; in questo modo, tuttavia, si realizza un profilo di temperatura di tipo trasversale, in cui la zona centrale della membrana lavora ad una temperatura superiore a quella della periferia, inducendo una disomogeneità potenzialmente molto pericolosa per l'integrità della membrana stessa. Infine, nonostante l'asportazione del calore ai fini di termostatare il sistema al di sotto dei 100°C si sia dimostrata realizzabile ancorché impegnativa, la parallela asportazione di acqua dagli stacks di celle a combustibile resta troppo rilevante perché si possa mantenere un sufficiente livello di idratazione delle membrane mediante la sola acqua di produzione; i disegni di stack dello stato dell'arte prevedono pertanto un secondo circuito ausiliario, oltre a quello di raffreddamento, che serve ad alimentare l'acqua in difetto all'interno del generatore. La funzione di tale circuito è generalment quella di pre-umidificare i reagenti all'ingresso dei



comparti anodico e catodico della cella a combustibile, ad esempio mediante gorgogliamento ovvero mediante diffusione di vapor d'acqua attraverso opportune membrane in celle ausiliarie. Anche questo secondo circuito comporta un evidente incremento di pesi, di ingombri e di costi di installazione; inoltre, la quantità di acqua da introdurre nel sistema deve essere controllata in modo molto stretto, perché un eccesso di liquido nei comparti della cella avrebbe la drammatica conseguenza di bloccare l'accesso dei reagenti gassosi sulla superficie elettrodica. L'unico modo di calibrare, sia pure in modo indiretto, l'immissione di acqua con i sistemi sopra descritti è quello di agire sulla temperatura dell'acqua da introdurre nel sistema, e quindi sulla sua pressione di vapore. Questo a sua volta introduce la necessità di termostatare il circuito di umidificazione degli stacks di celle a combustibile, complicandone ulteriormente il disegno costruttivo.

Una soluzione più vantaggiosa per assicurare un apporto di acqua al flusso dei reagenti è descritto nel Brevetto Europeo 316 626; è quivi descritta l'umidificazione di tale flusso tramite nebulizzazione di acqua al suo interno, ad esempio per mezzo di un generatore di aerosol ad ultrasuoni. Questo sistema consente anche di mitigare almeno in parte la necessità di raffreddare lo stack con un oneroso circuito ausiliario di scambio termico, poiché parte dell'acqua così alimentata vaporizza all'interno della cella asportando una sostanziale quantità di calore. Questo sistema presenta d'altro canto tre sostanziali inconvenienti residui; il primo, e più evidente, è la complicazione costruttiva data da un generatore di aerosol che, oltre ad essere costoso, consuma una certa frazione della potenza elettrica generata

dalle celle a combustibile. Inoltre, la perdita di carico relativa al flusso dell'acqua in direzione della membrana, attraverso la porosità degli elettrodi, è inevitabilmente assai più elevata rispetto a quella relativa all'attraversamento della camera di alimentazione esternamente alla superficie degli elettrodi stessi.

Il tempo di residenza dell'acqua in cella è perciò troppo limitato per assicurare contemporaneamente l'umidificazione della membrana ed il raffreddamento dello stack senza il soccorso di circuiti ausiliari, soprattutto ad elevata densità di corrente e per stacks comprendenti un elevato numero di celle.

Infine, l'umidificazione dei reagenti o l'addizione di acqua nebulizzata prima della loro immissione nel collettore di alimentazione può causare la parziale condensazione di acqua o deposito di gocce nel collettore stesso, e la sua conseguente alimentazione in eccesso in alcune celle dello stack (tipicamente le più vicine all'ingresso dei reagenti) ed in difetto in altre celle dello stesso stack (tipicamente le più distanti dall'ingresso dei reagenti).

La presente invenzione consiste in uno stack di celle a combustibile avente un materiale reticolato interposto tra il piatto bipolare e la superficie elettrodica, come descritto ad esempio in U.S. Pat. 5,482,792, nel quale l'umidificazione dei reagenti e la termostatazione sono realizzati per iniezione diretta di un flusso calibrato di acqua che evapora parzialmente all'interno del materiale reticolato stesso sfruttandone l'elevato sviluppo superficiale, attraverso un circuito unico di alimentazione.

In una particolare realizzazione, l'acqua viene iniettata nel flusso gassoso a valle del collettore di alimentazione dei reagenti.

In un'altra particolare realizzazione, l'acqua viene iniettata in corrispondenza della periferia del materiale reticolato, in regioni fisicamente distinte dalle regioni di alimentazione dei reagenti.

In un'altra particolare realizzazione, l'acqua viene alimentata in corrispondenza di depressioni create all'interno del materiale reticolato.

In un'altra particolare realizzazione, l'acqua viene alimentata in corrispondenza di depressioni, create all'interno del materiale reticolato, aventi forma di serpentine che corrono lungo l'intera superficie del materiale reticolato stesso.

In un'altra particolare realizzazione, l'acqua viene alimentata in corrispondenza di depressioni a forma di pettine sfalsato create all'interno del materiale reticolato.

L'invenzione verrà ora descritta facendo riferimento alle figure, dove:

la fig.1 mostra uno schema generale di stack di celle a combustibile a membrana utilizzate nell'invenzione, assemblate secondo una geometria tipo filtro pressa.

La figura 2A mostra uno schema generale di stack di celle a combustibile a membrana secondo l'arte nota, assemblate secondo una geometria tipo filtro pressa; la figura 2B mostra un piatto bipolare tipico dell'arte nota.

Le figure 3, 4, 5 e 6 mostrano alcuni disegni di guarnizioni per stacks di celle a combustibile.

Le figure 7, 8, 9 e 10 mostrano alcuni disegni di elemento reticolato per la ripartizione dei fluidi e la connessione tra piatti bipolari ed elettrodi all'interno di stacks di celle a combustibile.

---



Facendo riferimento alla figura 1, ogni cella elementare (1), che costituisce l'unità ripetitiva dell'assemblaggio modulare tipo filtro pressa, comprende, procedendo dall'interno all'esterno, una membrana a scambio ionico (2), una coppia di elettrodi porosi (3), una coppia di strati catalitici (4) depositati all'interfaccia fra la membrana (2) e ciascuno degli elettrodi (3), una coppia di elementi reticolati (5) elettricamente conduttivi, una coppia di guarnizioni (6) per la tenuta periferica, una coppia di piatti bipolari (7) che delimitano il confine della cella elementare (1). Gli elementi reticolati (5) hanno una porosità minima del 50%, e svolgono la funzione di collegare elettricamente i piatti bipolari (7) agli elettrodi (3), e di distribuire i reagenti gassosi e l'acqua di umidificazione, suddividendo finemente quest'ultima lungo tutto lo spessore dello stesso elemento reticolato (5) e favorendone pertanto l'evaporazione all'interno dell'intero volume della camera delimitata dal piatto bipolare (7) e dall'elettrodo (3). Apposite aperture sulla periferia dei piatti bipolari (7) e delle guarnizioni (6) formano, una volta impilati i componenti testé elencati, i due collettori superiori (8), di cui uno solo è mostrato, che possono servire ad alimentare i reagenti, ed i due collettori inferiori (9), che possono essere utilizzati per lo scarico dell'acqua prodotta, degli inerti gassosi e della frazione di reagenti non convertita, di cui uno solo è mostrato. Alternativamente, i collettori inferiori (9) possono essere utilizzati come condotti di alimentazione, ed i collettori superiori (8) come condotti di scarico. E' anche possibile alimentare uno dei due reagenti attraverso uno dei collettori superiori (8), utilizzando il corrispondente collettore inferiore (9) per lo scarico, ed alimentare l'altro reagente attraverso l'altro collettore

---

inferiore (9), utilizzando il corrispettivo collettore superiore (8) per il relativo scarico.

Esternamente all'assieme di celle elementari (1) impilate secondo la geometria tipo filtro pressa, sono presenti due testate (10), una delle quali è provvista dei raccordi per la connessione idraulica dei collettori (8) e (9), non mostrati, ed entrambe provviste degli appositi fori per i tiranti che realizzano il serraggio dell'intero stack, anch'essi non mostrati.

Riferendosi alle figure 2A e 2B, ogni cella elementare (1'), che costituisce l'unità ripetitiva dell'assemblaggio modulare tipo filtro pressa, comprende, procedendo dall'interno all'esterno, una membrana a scambio ionico (2'), una coppia di elettrodi porosi (3'), una coppia di strati catalitici (4') depositati all'interfaccia fra la membrana (2') e ciascuno degli elettrodi (3'), una coppia di guarnizioni piane (6') per la tenuta idraulica, una coppia di piatti bipolari (7') che delimitano il confine della cella elementare (1'). I piatti bipolari (7') hanno una scanalatura (11) la cui parte in rilievo serve a garantire la continuità elettrica attraverso lo stack, e la cui parte ribassata serve a permettere la circolazione dei gas e dell'acqua. Apposite aperture sulla periferia dei piatti bipolari (7') formano, una volta impilati i componenti testé elencati, i due collettori superiori (8'), di cui uno solo è mostrato, che possono servire ad alimentare i reagenti, ed i due collettori inferiori (9'), che possono essere utilizzati per lo scarico dell'acqua prodotta, degli inerti gassosi e della frazione di reagenti non convertita, di cui uno solo è mostrato. Anche in questo caso, è possibile invertire la funzione dei collettori inferiori e superiori in uno o entrambi i comparti dello stack.

---

Esternamente all'assieme di celle elementari (1') impilate secondo la geometria tipo filtro pressa, sono presenti due testate (10'), una delle quali è provvista dei raccordi per la connessione idraulica dei collettori (8') e (9'), non mostrati, ed entrambe provviste degli appositi fori per i tiranti che realizzano il serraggio dell'intero stack, anch'essi non mostrati.

Riferendosi alle figure 3, 4, 5 e 6, sono mostrate alcune realizzazioni particolari di guarnizioni (6), che comprendono un'asola superiore (12), la quale per giustapposizione in geometria tipo filtro pressa forma il collettore superiore (8), un'asola inferiore (13), la quale per giustapposizione in geometria tipo filtro pressa forma il collettore inferiore (9), la sede (14) per il materiale reticolato (5) ed, opzionalmente, uno o più canalini per l'alimentazione di acqua (15).

Riferendosi alla figura 7A, è mostrata una realizzazione particolare di elemento reticolato (5), costituita da una lamiera stirata spianata a maglia romboidale; in figura 7B, è mostrata una retina piana a maglia quadrata.

Riferendosi alle figure 8, 9 e 10, sono mostrate alcune realizzazioni particolari di elementi reticolati (5), costituiti da un materiale metallico permanentemente deformabile, ad esempio una spugna metallica; nei casi particolari delle figure 9 e 10, all'interno di tale materiale metallico sono ricavate, ad esempio per stampaggio a freddo, depressioni (16) che agiscono da canali preferenziali di alimentazione dell'acqua.

#### ESEMPIO 1

Due stacks, uno di 15 ed uno di 30 celle a combustibile, sono stati costruiti secondo lo schema della figura 1, ed equipaggiati con i seguenti componenti:

- Membrane a scambio ionico (2) Nafion® 115, commercializzate da Dupont de Nemours
- Elettrodi (4) tipo ELAT™, commercializzati da E-Tek, Inc., attivati con uno strato catalitico (3) costituito da particelle di platino depositate su carbone attivo, con una superficie attiva pari a 200 cm².
- Elementi reticolati (5) costituiti da una spugna di nickel come mostrato in figura 8, i cui pori sono compresi tra 1 e 3 mm
- Guarnizioni (6) secondo lo schema della figura 3
- Piatti bipolari (7) costituiti da un lamierino di acciaio di spessore 2 mm.
- Testate in alluminio (10), elettricamente connesse ai piatti bipolari (7) delle celle più esterne, provviste di prese portacorrente collegate ad un carico resistivo variabile.

Gli stacks sono stati collegati, tramite gli appositi raccordi provvisti su una delle testate (10), alle linee di alimentazione dei reagenti gassosi e ad un circuito esterno dove veniva ricircolata acqua demineralizzata, termostatata alla temperatura desiderata per mezzo di uno scambiatore di calore. Mediante queste connessioni, gli stacks sono stati alimentati con una miscela contenente il 70% di idrogeno al polo negativo (anodo), e con aria al polo positivo (catodo), tramite i collettori superiori (8), ricavati attraverso la giustapposizione in configurazione tipo filtro pressa delle asole superiori (12) e dei corrispondenti fori nei piatti bipolari (7). Negli stessi collettori (8) è stato altresì alimentato un flusso di acqua demineralizzata dal circuito apposito, la cui portata è stata regolata secondo necessità, seguendo le indicazioni di funzionamento del sistema. Negli stacks non è stato previsto

---



alcun sistema ausiliario di raffreddamento, oltre a quello garantito dall'evaporazione dell'acqua alimentata nei collettori (8).

Gli stacks sono stati posti in esercizio per 12 ore facendo loro erogare una corrente pari a  $300 \text{ mA/cm}^2$ , regolando la temperatura di cella a  $70^\circ\text{C}$ , rilevando le tensioni delle singole celle. La portata d'acqua è stata regolata manualmente, fino a trovare il valore in cui la tensione delle singole celle registrava il valore massimo. Al termine di questa regolazione, su tutte le celle di entrambi gli stacks è stata rilevata una tensione compresa tra 715 e 745 mV. Nello stack di 30 celle, le celle aventi tensione più bassa tendevano a raggrupparsi statisticamente nelle posizioni più distanti rispetto alla testata collegata alle alimentazioni dei reagenti e dell'acqua (celle di coda); dopo la prima ora di funzionamento, la tensione delle singole celle nel tempo tendeva comunque a mantenersi costante.

Il carico resistivo collegato alle testate (10) è stato quindi variato in modo da imporre ai due stacks l'erogazione di  $600 \text{ mA/cm}^2$  di corrente continua; lo stack di 15 celle ha continuato ad esibire un funzionamento stabile, con una tensione delle singole celle compresa tra 600 e 670 mV, i cui valori inferiori tendevano statisticamente a distribuirsi sulle celle di coda; lo stack di 30 celle è stato fermato dopo circa un'ora, poiché le celle di coda avevano tensioni in costante calo, dovute a fenomeni di surriscaldamento locale.

Le stesse prove sono state ripetute nebulizzando l'acqua con un generatore di aerosol ad ultrasuoni, prima di alimentare la stessa nei collettori superiori (8). In tutti i casi, non è stata riscontrata alcuna variazione nelle prestazioni.

#### ESEMPIO COMPARATIVO 1

Uno stack di 15 celle a combustibile è stato costruito secondo la tecnologia



dell'arte nota, seguendo lo schema della figura 2.

Lo stack è stato equipaggiato con i seguenti componenti:

- Membrane a scambio ionico (2') Nafion® 115, commercializzate da Dupont de Nemours
- Elettrodi (4') tipo ELAT™, commercializzati da E-Tek, Inc., attivati con uno strato catalitico (3') costituito da particelle di platino depositate su carbone attivo, con una superficie attiva pari a 200 cm².
- Guarnizioni piane di tenuta (6'), di spessore corrispondente allo spessore degli elettrodi (4')
- Piatti bipolari (7') costituiti da una lastra di grafite scanalata di spessore 5 mm.
- Testate in rame (10'), elettricamente connesse ai piatti bipolari (7') delle celle più esterne, provviste di prese portacorrente collegate ad un carico resistivo variabile.

Analogamente all'esempio precedente, lo stack è stato collegato, tramite gli appositi raccordi provvisti su una delle testate (10'), alle linee di alimentazione dei reagenti gassosi e ad un circuito esterno dove veniva ricircolata acqua demineralizzata, termostata alla temperatura desiderata per mezzo di uno scambiatore di calore. Mediante queste connessioni, gli stacks sono stati alimentati con una miscela contenente il 70% di idrogeno al polo negativo (anodo), e con aria al polo positivo (catodo), tramite i collettori superiori (8'); negli stessi collettori (8') è stato altresì alimentato un flusso di acqua demineralizzata dal circuito apposito. Negli stacks non è stato previsto alcun sistema ausiliario di raffreddamento, oltre a quello garantito dall'evaporazione dell'acqua alimentata nei collettori (8'). Nonostante siano

state tentate tutte le regolazioni analoghe al caso precedente per la portata dell'acqua, non è stato possibile imporre l'erogazione di una densità di corrente di  $300 \text{ mA/cm}^2$ , poiché le tensioni di alcune celle, casualmente distribuite, tendevano a calare nel tempo per via di fenomeni di surriscaldamento. Diminuendo la densità di corrente, è stato possibile ottenere un funzionamento stabile a  $70 \text{ mA/cm}^2$ ; a tale valore, le tensioni di cella singola risultavano distribuite in un intervallo compreso tra 800 e 550 mV; è stato possibile aumentare la densità di corrente fino a  $100 \text{ mA/cm}^2$  mediante nebulizzazione dell'acqua con il generatore di aerosol ad ultrasuoni dell'esempio precedente, ma non è stato possibile incrementare ulteriormente la potenza erogata. Il risultato di questi esperimenti evidenzia una scarsa uniformità dell'alimentazione dell'acqua tra le varie celle dello stack e, all'interno di ogni cella, la irregolare distribuzione dell'acqua nelle scanalature; la previa nebulizzazione dell'acqua mitiga lievemente il problema, senza avere una efficacia paragonabile a quella della frammentazione fine attraverso l'intero volume di cella, indotta dall'elemento reticolato dell'esempio precedente.

## ESEMPIO 2

I due stacks dell'esempio 1 sono stati alimentati con i reagenti gassosi e con acqua tramite i collettori inferiori (9), utilizzando i collettori superiori (8) per lo scarico. In queste condizioni, è stato possibile operare anche lo stack di 30 celle a  $600 \text{ mA/cm}^2$ , pur se la tensione delle cinque celle in coda si è mantenuta al di sotto dei 600 mV. Alla stessa densità di corrente, le tensioni dello stack di 15 celle risaltavano distribuite in un intervallo compreso tra 650 e 670 mV; pur se i valori massimi non si discostavano in sostanza dal

caso precedente, in cui l'alimentazione era effettuata dal collettore superiore, la distribuzione dei valori di cella risultava assai più omogenea. La spiegazione consiste nel fatto che, quando si alimentano le celle in parallelo attraverso un collettore posto ad una quota superiore, è possibile che parte dell'acqua si raccolga sul fondo del collettore stesso, scaricandosi per caduta sul gruppo di celle più vicino alla testata di alimentazione. Nel caso dell'alimentazione dal basso, l'acqua non entra nelle celle per caduta bensì viene risucchiata dal gas in entrata, riuscendo ad uniformare maggiormente il flusso all'interno di ogni singola cella, anche nel caso in cui la perdita di carico delle singole celle sia molto bassa.

#### ESEMPIO 3

Le prove degli esempi 1 e 2 sono state ripetute alimentando idrogeno puro come combustibile, chiudendo l'uscita del collettore di scarico sul lato anodico ed inserendo il flusso di acqua solamente nel collettore di alimentazione dell'aria. In entrambi i casi si è osservato come le prestazioni degli stacks rimangano sostanzialmente inalterate rispetto ai casi analoghi precedenti, ovvero si registrano solo lievi incrementi nelle tensioni delle celle, dovute all'incremento della frazione molare del combustibile. Si è quindi osservato che, nel caso di un combustibile puro che viene totalmente consumato all'anodo, è sufficiente umidificare il solo flusso del comburente. In questo caso, la previa nebulizzazione dell'acqua con il generatore di aerosol ad ultrasuoni non ha prodotto alcun effetto positivo.

#### ESEMPIO 4

Lo stack di 30 celle degli esempi precedenti è stato ruotato di 35° rispetto all'asse principale, in modo che per ognuna delle guarnizioni (6) alimentate



con aria, l'asola inferiore (13) si trovi ad una quota più bassa rispetto alla posizione di partenza, e che per conseguenza l'intero collettore inferiore (9) lato aria sia ad una quota più bassa rispetto alla quota di partenza. Lo stack è stato quindi alimentato con aria dal relativo collettore inferiore (9), dove è stata iniettata acqua come negli esempi precedenti. Idrogeno puro è stato alimentato dal relativo collettore inferiore (9) a consumo totale, senza alcuna umidificazione e chiudendo il relativo collettore superiore (8). In base a tale arrangiamento, il livello del liquido che si raccoglie nel collettore inferiore (9) lato aria è maggiormente distanziato dalla superficie dell'elemento reticolato (5) preposto a distribuirlo nell'intero volume della cella occupato dall'aria stessa.

Lo stack è stato quindi posto in esercizio a  $600 \text{ mA/cm}^2$ ; la tensione media delle singole celle è risultata pari a 640 mV, con un valore minimo mai inferiore a 600 mV nel corso di otto ore di prova.

#### ESEMPIO 5

E' stato costruito uno stack di 45 celle secondo lo schema della figura 1, equipaggiato con i seguenti componenti:

- Membrane a scambio ionico (2) Gore Select<sup>®</sup>, commercializzate da Gore
- Elettrodi (4) tipo ELAT<sup>™</sup>, commercializzati da E-Tek, Inc., attivati con uno strato catalitico (3) costituito da particelle platino depositate su carbone attivo, con una superficie attiva pari a  $900 \text{ cm}^2$ .
- Elementi reticolati (5) costituiti dalla sovrapposizione di una lamiera stirata spianata, secondo quanto mostrato in figura 7A, posta contro il piatto bipolare (7), avente una maglia romboidale di lato 3 mm, e di una r tina piana posta contro l'elettrodo (3), secondo quanto mostrato in figura 7B,

avente una maglia quadrata di lato 1 mm; tanto la lamiera stirata quanto la retina piana sono in acciaio inossidabile AISI 316L

- Guarnizioni (6) secondo lo schema della figura 4
- Piatti bipolari (7) costituiti da un lamierino di acciaio di spessore 2 mm.
- Testate in alluminio (10), elettricamente connesse ai piatti bipolari (7) delle celle più esterne, provviste di prese portacorrente collegate ad un carico resistivo variabile.

Lo stack è stato collegato, tramite gli appositi raccordi provvisti su una delle testate (10), alle linee di alimentazione dei reagenti gassosi e ad un circuito esterno dove veniva ricircolata acqua demineralizzata, termostatata alla temperatura desiderata per mezzo di uno scambiatore di calore. Mediante queste connessioni, lo stack è stato alimentato con idrogeno puro al polo negativo (anodo), e con aria al polo positivo (catodo), tramite i collettori inferiori (9), ricavati attraverso la giustapposizione in configurazione tipo filtro pressa delle asole inferiori (13) e dei corrispondenti fori nei piatti bipolari (7). Un flusso di acqua demineralizzata, la cui portata è stata regolata secondo necessità, seguendo le indicazioni di funzionamento del sistema, è stato alimentato dal circuito apposito, nei canalini di iniezione (15). Nello stack non è stato previsto alcun sistema ausiliario di raffreddamento, oltre a quello garantito dall'evaporazione dell'acqua alimentata nei canalini (15).

Lo stack è stato posto in esercizio per 12 ore facendogli erogare una corrente pari a  $700 \text{ mA/cm}^2$ , regolando la temperatura di cella a  $75^\circ\text{C}$  e rilevando le tensioni delle singole celle. La portata d'acqua è stata regolata manualmente, fino a trovare il valore in cui la tensione delle singole celle

registrava il valore massimo. Al termine di questa regolazione, su tutte le celle dello stack è stata rilevata una tensione compresa tra 680 e 700 mV, stabile nel tempo. Questa prova ha permesso di verificare come, rispetto al tipo di guarnizione usata negli esempi precedenti, che determina la miscelazione dei gas e dell'acqua nel collettore di alimentazione, sia più vantaggioso impiegare la guarnizione mostrata in figura 4, dove la miscelazione dei due fluidi avviene in un condotto più piccolo, a valle del collettore di alimentazione stesso.

Anche in questo caso è stato infine verificato come la previa nebulizzazione dell'acqua alimentata nei canalini (15) per mezzo di un generatore di aerosol ad ultrasuoni non apporti alcun sensibile beneficio.

#### ESEMPIO 6

E' stato costruito uno stack di 45 celle a combustibile del tutto analogo a quello dell'esempio precedente, tranne che per le guarnizioni impiegate, corrispondenti a quelle mostrate in figura 5. Per mezzo di un disegno di questo tipo, si realizza l'alimentazione separata in direzione mutuamente parallela dei flussi di gas e di acqua, i quali vengono miscelati solo successivamente all'immissione nel materiale reticolato (5), garantendo una distribuzione ancor più uniforme dell'acqua all'interno delle singole celle. Questo stack, stato posto in esercizio a  $700 \text{ mA/cm}^2$  nelle stesse condizioni di processo dell'esempio 5, ha permesso di rilevare tensioni di cella comprese tra 700 e 715 mV.

#### ESEMPIO 7

E' stato costruito uno stack di 45 celle a combustibile del tutto analogo a quello dell'esempio precedente, tranne che per le guarnizioni impiegate,

corrispondenti a quelle mostrate in figura 6, e per l'elemento reticolato (5), per il quale è stata impiegata una spugna di nickel analoga a quella dell'esempio 1. Lo stack è stato connesso in modo da alimentare i reagenti dai collettori superiori (8) e scaricarli da quelli inferiori (9). Per mezzo di un siffatto disegno di guarnizione, l'alimentazione dei flussi di gas e di acqua, oltre ad essere separata fino all'immissione nel materiale reticolato (5), avviene anche in direzioni mutuamente ortogonali. In questo caso, ai fini di garantire una sufficiente umidificazione alla zona superiore dell'elemento reticolato, il flusso di acqua è stato parzializzato in modo da entrare in larga parte nei canalini (15), ed in piccola parte nei collettori superiori (8), usati per alimentare le celle. La frazione di acqua alimentata attraverso i canalini (15) è stata mantenuta attorno al 90% del totale, e comunque non inferiore all'80%. Questo stack, stato posto in esercizio a  $700 \text{ mA/cm}^2$  nelle stesse condizioni di processo degli esempio 5 e 6, ha permesso di rilevare tensioni di cella comprese tra 710 e 730 mV.

#### ESEMPIO 8

E' stato costruito uno stack di 45 celle a combustibile del tutto analogo a quello dell'esempio 6, tranne che per l'elemento reticolato (5), per il quale è stata impiegata la spugna di nickel mostrata in figura 9. In questo caso, viene sfruttata la deformabilità permanente della spugna metallica per creare due canalini di distribuzione preferenziale per l'acqua in direzione sostanzialmente parallela al flusso di gas; tali canalini hanno forma di serpentine che complessivamente attraversano l'intera superficie della spugna. Per creare le depressioni (16) all'interno di una spugna metallica, è sufficiente una pressatura a freddo di un filo metallico dello spessor



desiderato. In questo caso, sono state ottenute serpentine di 3 mm di larghezza mediante pressatura a freddo di un filo di acciaio dello stesso spessore. E' naturalmente possibile formare un'unica serpentina (16), alimentata da un unico canalino (15), o anche più di due serpentine. Questo stack, stato posto in esercizio a  $700 \text{ mA/cm}^2$  nelle stesse condizioni di processo degli esempi 5, 6 e 7, ha permesso di rilevare tensioni di cella comprese tra 715 e 730 mV.

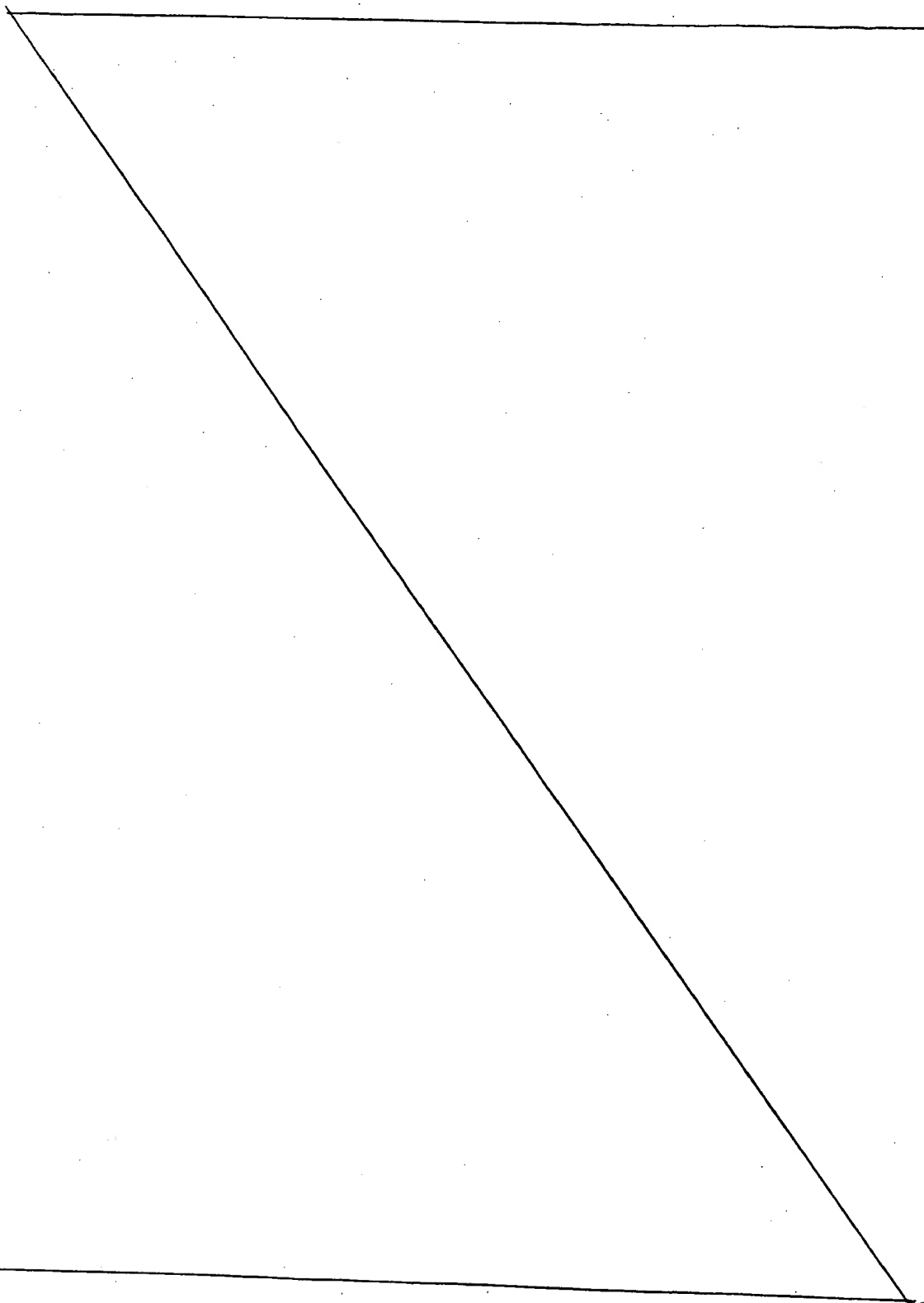
#### ESEMPIO 9

E' stato costruito uno stack di 45 celle a combustibile del tutto analogo a quello dell'esempio 7, tranne che per le guarnizioni (6), corrispondenti a quelle mostrate in figura 6, e per l'elemento reticolato (5), per il quale è stata impiegata la spugna di nickel mostrata in figura 10. Anche in questo caso, viene sfruttata la deformabilità permanente della spugna metallica per creare canalini di distribuzione preferenziale per l'acqua; in questo caso, tuttavia, è stata prescelta una geometria a pettine sfalsato, in modo da creare una serie di condotti paralleli che vengono alimentati con acqua in direzione sostanzialmente ortogonale rispetto alla direzione di alimentazione dei gas. Questo aumenta la perdita di carico complessiva all'interno dell'elemento reticolato (5) e costringe i reagenti gassosi a seguire cammini più tortuosi, distribuendo gli stessi lungo tutta la superficie attiva della cella ed evitando la formazione di zone di ristagno o di scarsa alimentazione. Questo stack, posto in esercizio a  $700 \text{ mA/cm}^2$  nelle stesse condizioni di processo degli esempi 5, 6 e 7, ha permesso di rilevare tensioni di cella comprese tra 730 e 740 mV.

---



Benché l'invenzione sia stata descritta nel contesto di specifiche realizzazioni, queste ultime non intendono affatto limitare l'invenzione stessa, la cui estensione è invece definita dalle rivendicazioni che seguono.



## RIVENDICAZIONI

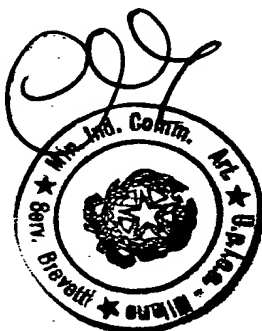
1. Uno stack di celle a combustibile a membrana polimerica alimentato con reagenti gassosi, in cui tale membrana separa un comparto anodico ed un comparto catodico, comprendente piatti bipolari, guarnizioni opzionalmente provviste di canalini per l'immissione e lo scarico di fluidi, elettrodi porosi, strati catalitici interposti tra le membrane e gli elettrodi, collettori per l'alimentazione dei reagenti, collettori per lo scarico delle frazioni di reagenti non convertite, degli inerti e dell'acqua di produzione, ed almeno un circuito idraulico per l'alimentazione di acqua all'interno di almeno un comparto delle celle, caratterizzato dal fatto che tale alimentazione di acqua realizza contemporaneamente l'umidificazione delle membrane e l'asportazione del calore generato.
2. Lo stack della rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che tale comparto delle celle alimentato con acqua comprende un elemento reticolato elettricamente conduttivo interposto tra tali elettrodi e tali piatti bipolari, che suddivide tale acqua alimentata attraverso tutto il volume occupato da tali reagenti gassosi.
3. Lo stack della rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che tale alimentazione di acqua e tali alimentazioni dei reagenti gassosi vengono miscelate previamente all'ingresso in tali celle.
4. Lo stack della rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che tale miscelazione di acqua con i reagenti gassosi è effettuata all'interno dei collettori di alimentazione dei reagenti
5. Lo stack della rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che tali

collettori di alimentazione si trovano ad una quota più bassa rispetto a tali collettori di scarico

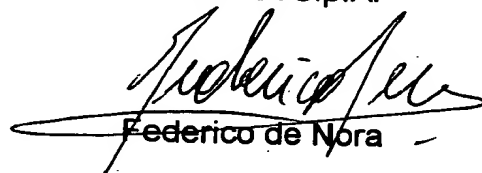
6. Lo stack delle rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che uno solo di tali comparti è alimentato con acqua, e che il collettore di alimentazione di tale comparto si trova ad una quota più bassa rispetto a tutti i rimanenti collettori di tale stack
7. Lo stack della rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che tale comparto alimentato con acqua è il comparto catodico.
8. Lo stack della rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che tale miscelazione di acqua con i reagenti gassosi è effettuata in canalini ricavati nelle guarnizioni, a valle del collettore che alimenta tali celle a combustibile in parallelo.
9. Lo stack della rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che tale alimentazione di acqua e tali alimentazioni dei reagenti gassosi vengono miscelate all'interno di tali celle.
10. Lo stack della rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che tale miscelazione viene effettuata all'interno di tale elemento reticolato.
11. Lo stack della rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che tali alimentazioni di acqua e di reagenti hanno direzioni sostanzialmente parallele.
12. Lo stack della rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che tali alimentazioni di acqua e di reagenti hanno direzioni sostanzialmente ortogonali.
13. Lo stack delle rivendicazioni 2 e 9 caratterizzato dal fatto che tale elemento reticolato è permanentemente deformabile mediante uno stampag-

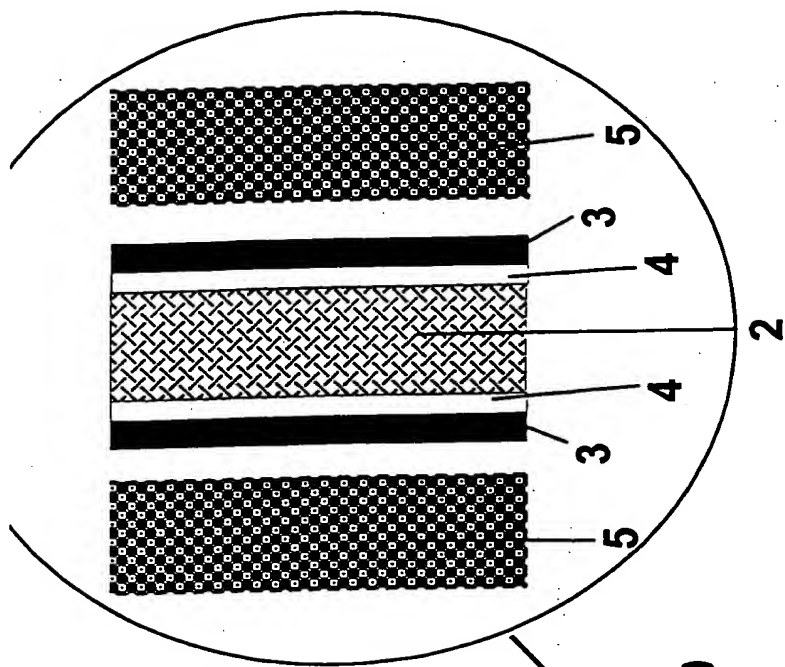


- gio a freddo.
14. Lo stack della rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che tale elemento reticolato permanentemente deformabile mediante uno stampaggio a freddo è una spugna metallica
15. Lo stack della rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che tale spugna metallica contiene nickel.
16. Lo stack delle rivendicazioni 13, 14 e 15 caratterizzato dal fatto che tale alimentazione di acqua è immessa in una depressione ricavata all'interno dell'elemento reticolato.
17. Lo stack della rivendicazione 16 caratterizzato dal fatto che tale depressione è ricavata per stampaggio a freddo.
18. Lo stack delle rivendicazioni 16 e 17 caratterizzato dal fatto che tali alimentazioni di acqua e di reagenti hanno direzioni sostanzialmente parallele.
19. Lo stack della rivendicazione 18 caratterizzato dal fatto che tali depressioni hanno forma di serpentine.
20. Lo stack delle rivendicazioni 16 e 17 caratterizzato dal fatto che tali alimentazioni di acqua e di reagenti hanno direzioni sostanzialmente ortogonali.
21. Lo stack della rivendicazione 20 caratterizzato dal fatto che tali depressioni sono disposte secondo una geometria a doppio pettine sfalsato.

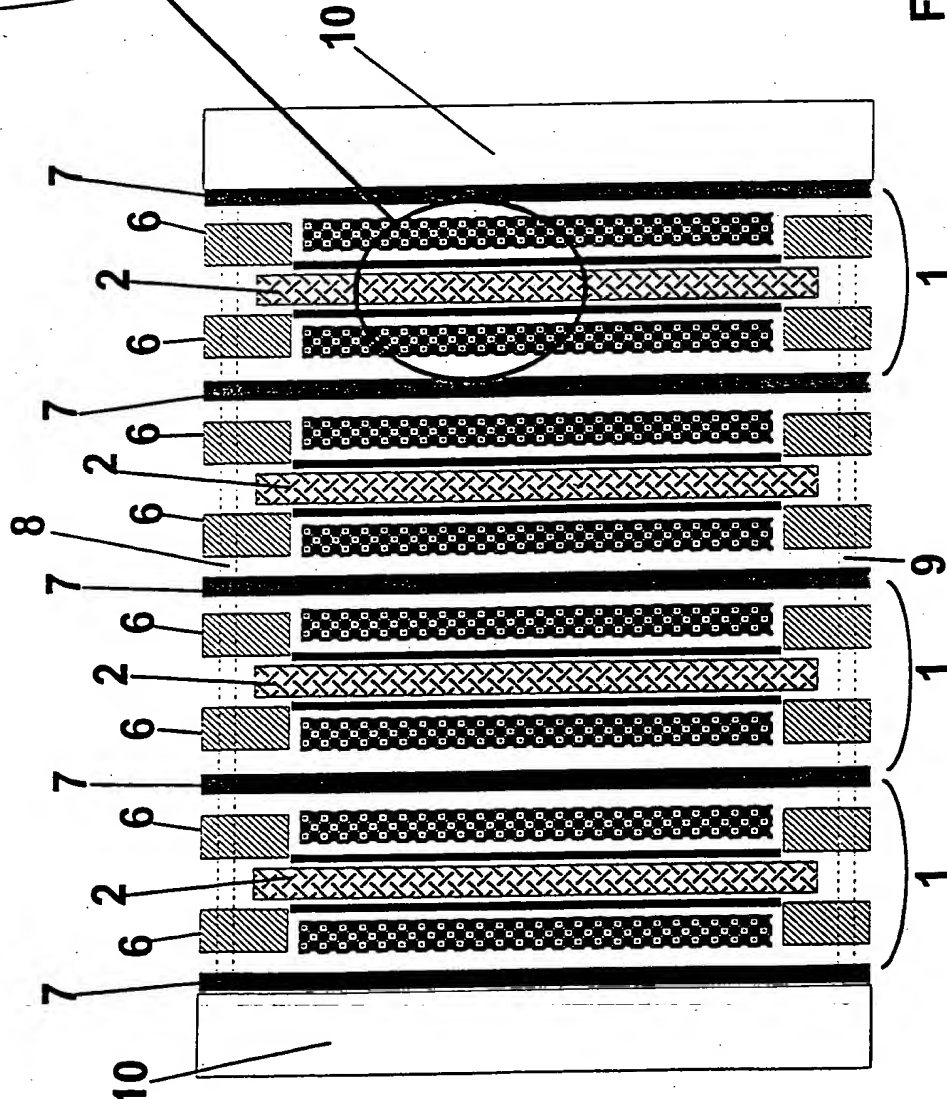


DE NORA S.p.A.

  
Federico de Nora  
Vice Presidente



MI 99 A 000 8 2 9



DE. NORA S.p.A.

Federico de Nora

Vice Presidente  
*Federico de Nora*

FIGURA 1

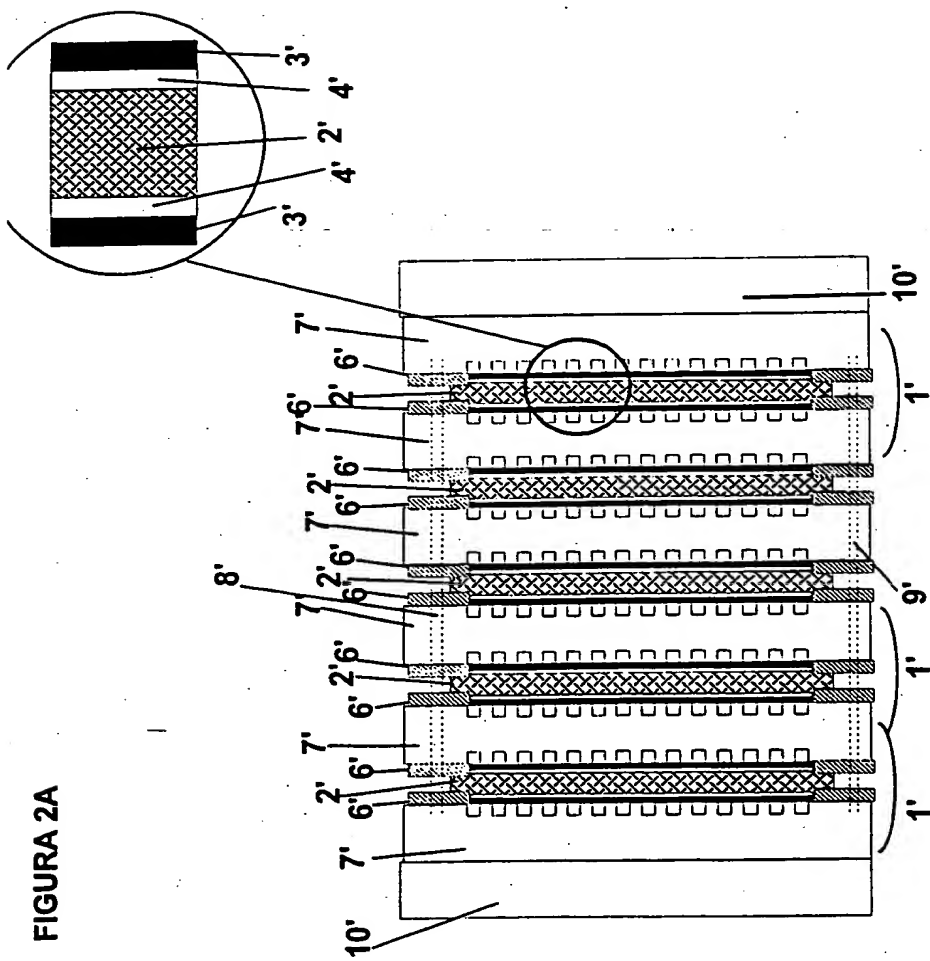


FIGURA 2A

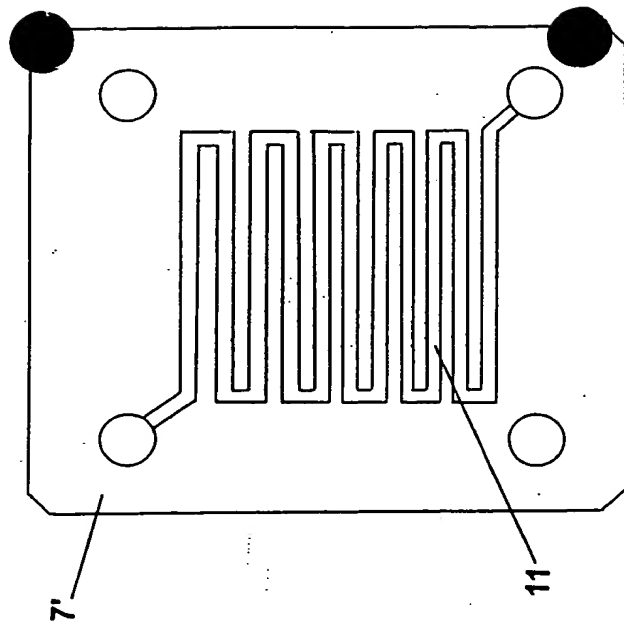


FIGURA 2B

MI 99 A 000 8 29

DE NORA S.p.A.

Federico de Nora  
Vice Presidente



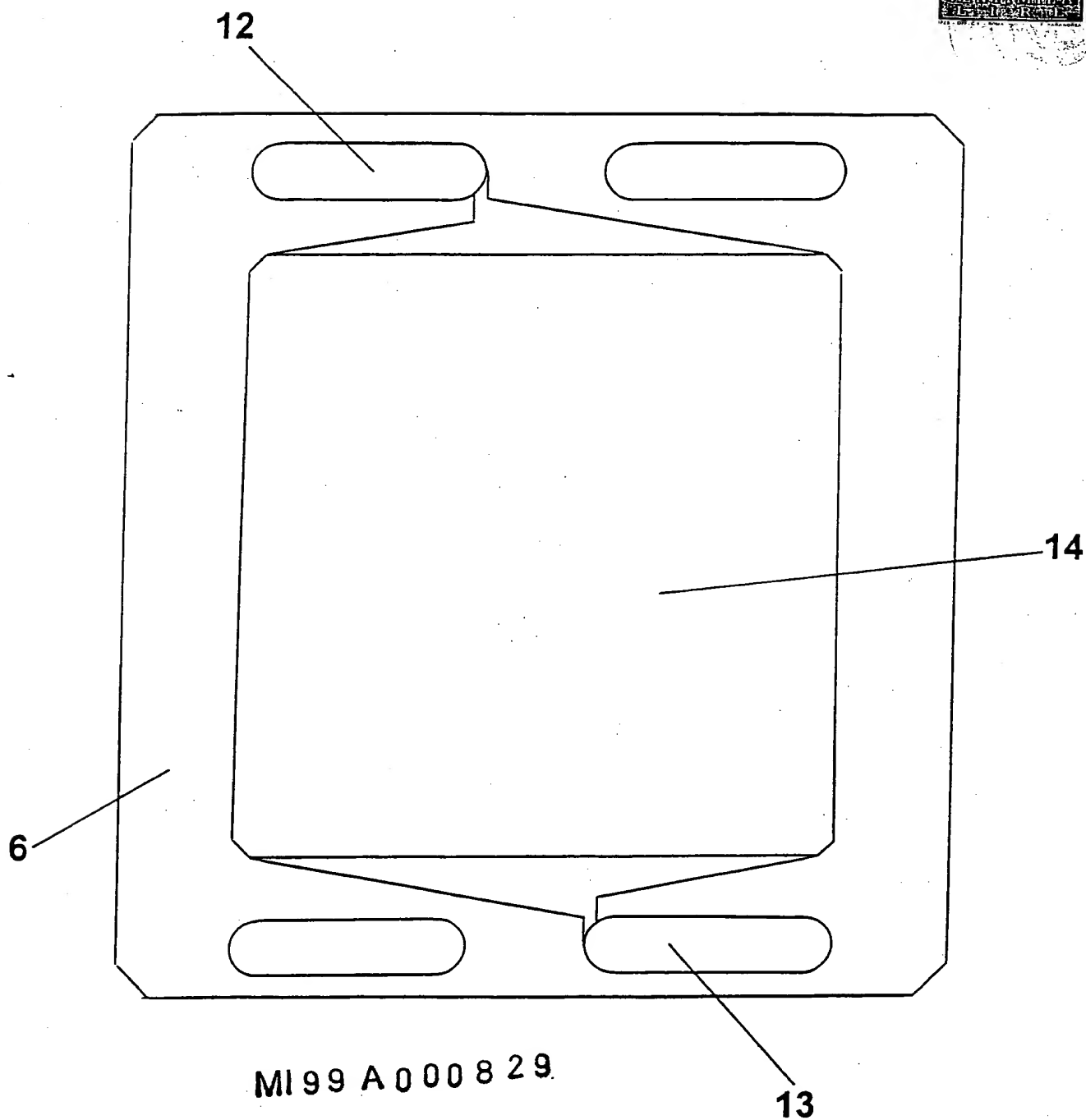


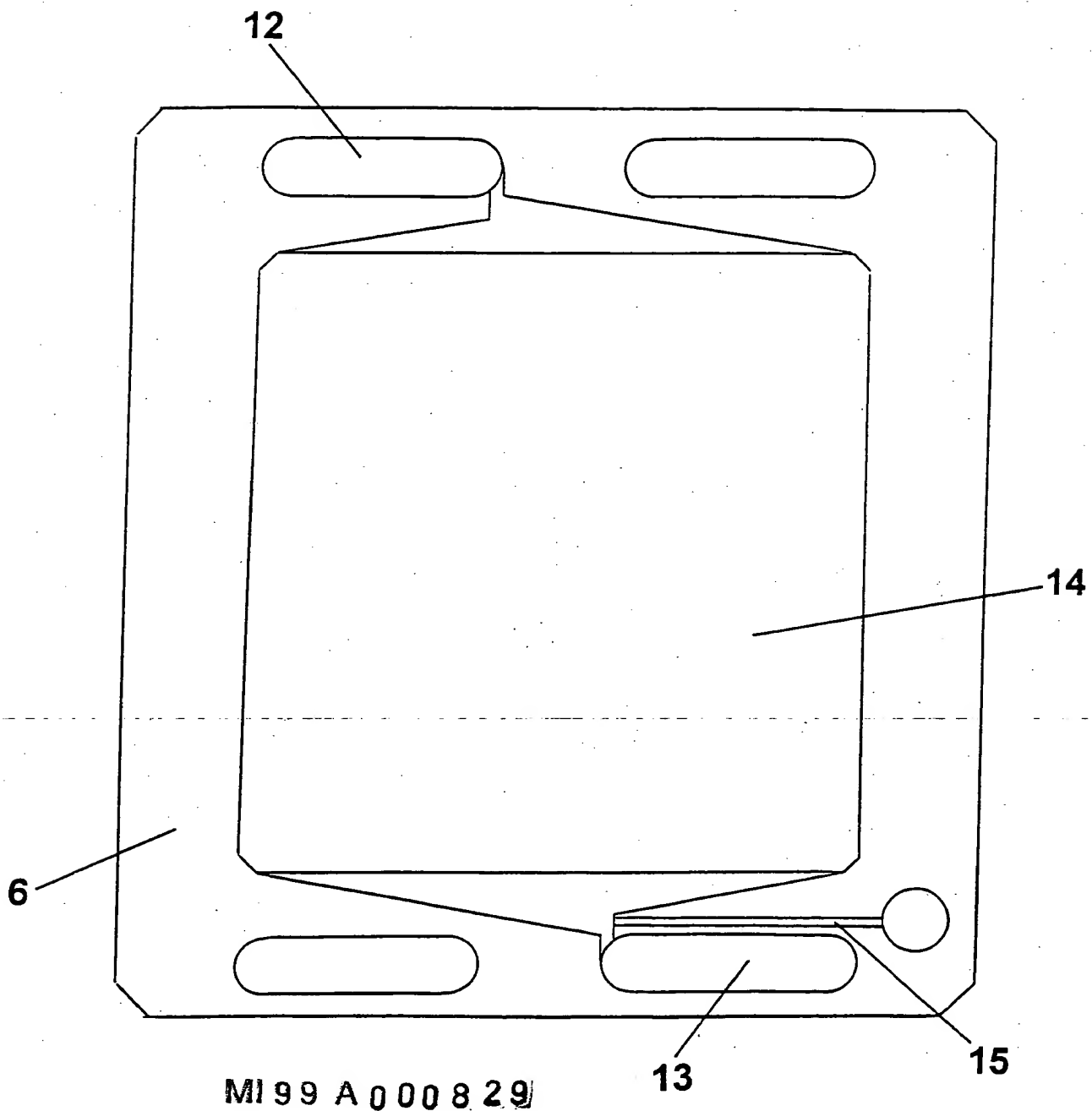
FIGURA 3



DE NORA S.p.A.

Federico de Nora

Vice Presidente



MI 99 A 000 8 29

**FIGURA 4**



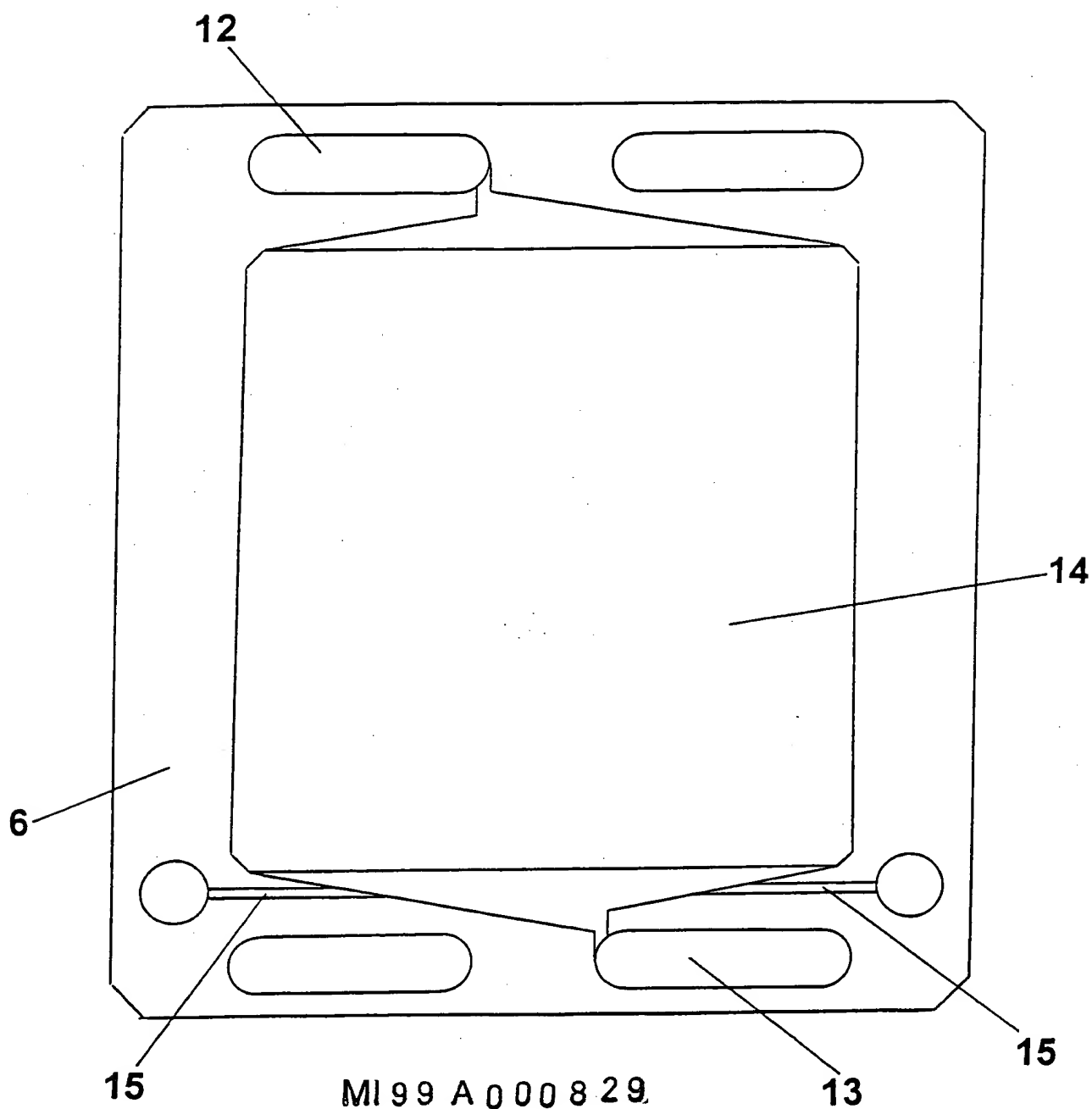
DE NORA S.p.A.

Federico de Nora

Vice Presidente

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Federico de Nora".





MI 99 A 000 8 29.

**FIGURA 5**

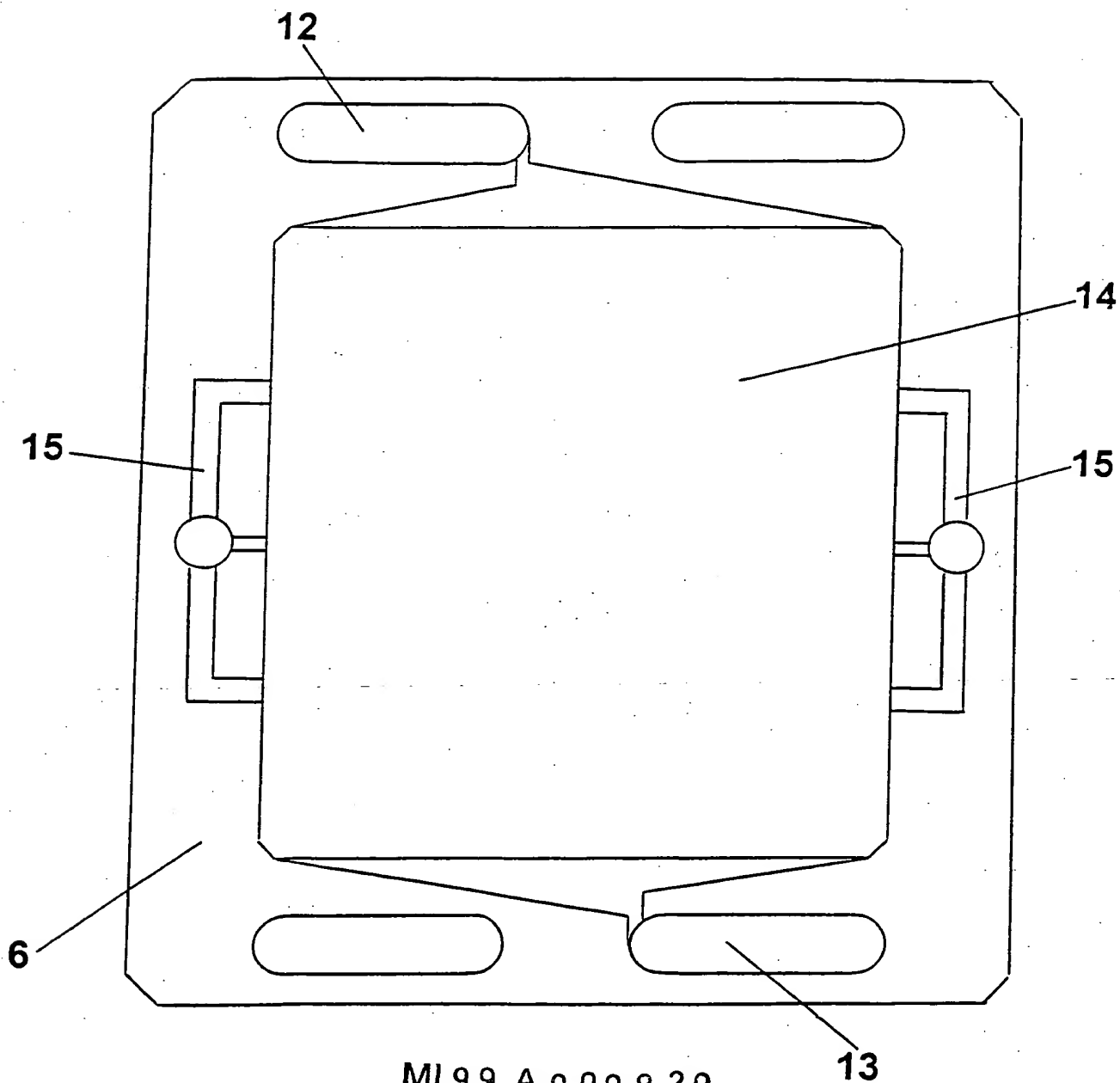


DE NORA S.p.A.

Federico de Nora

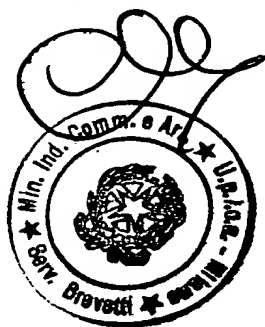
Vice Presidente

*[Handwritten signature]*



MI 99 A 000829

**FIGURA 6**



DE NORA S.p.A.

Federico de Nora

Vice Presidente

Handwritten signature of Federico de Nora.

FIGURA 7A

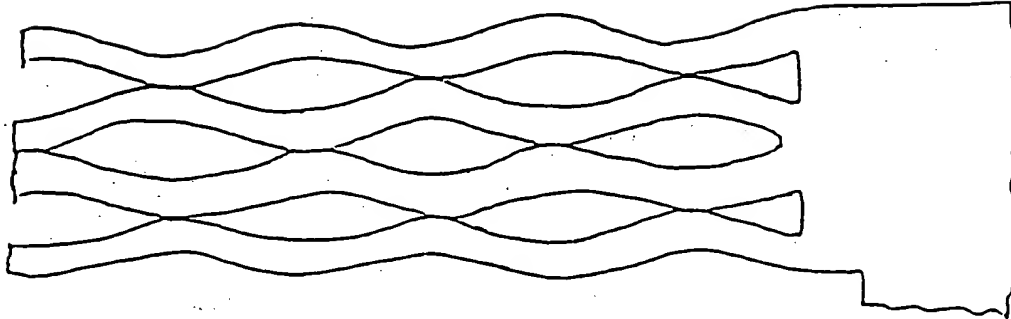
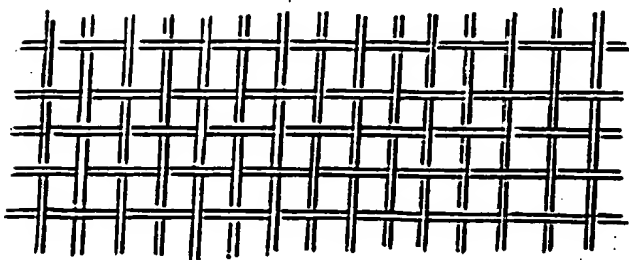


FIGURA 7B



MI 99 A 000 8 29.



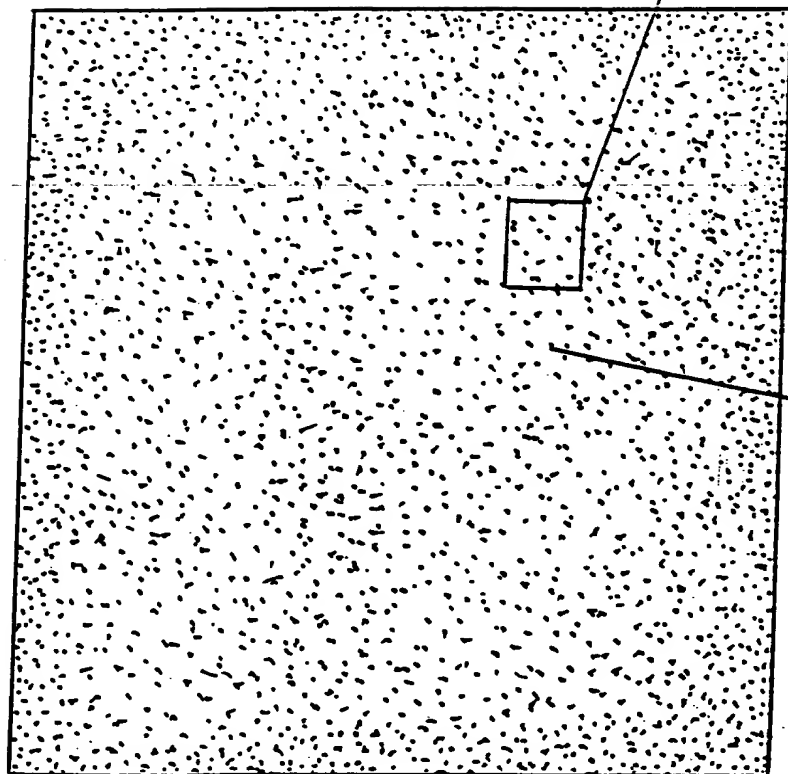
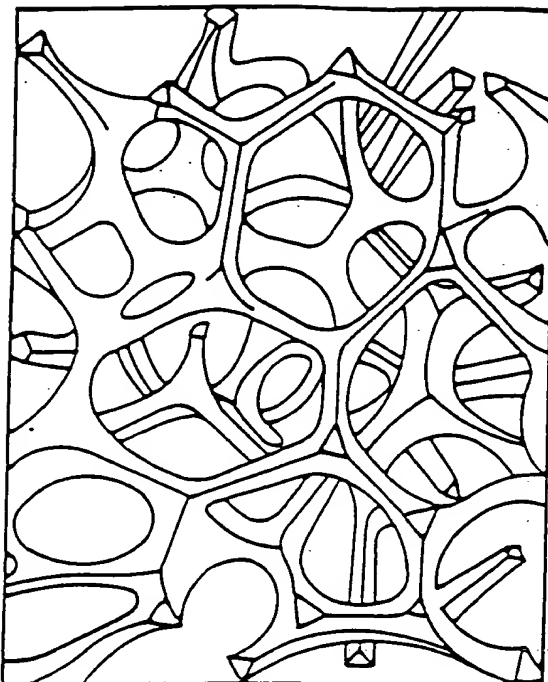
DE NORA S.p.A.



Federico de Nora

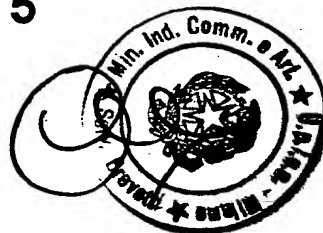
Vice Presidente

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Federico de Nora", written over a horizontal line.



MI 99 A 000 8 29

5



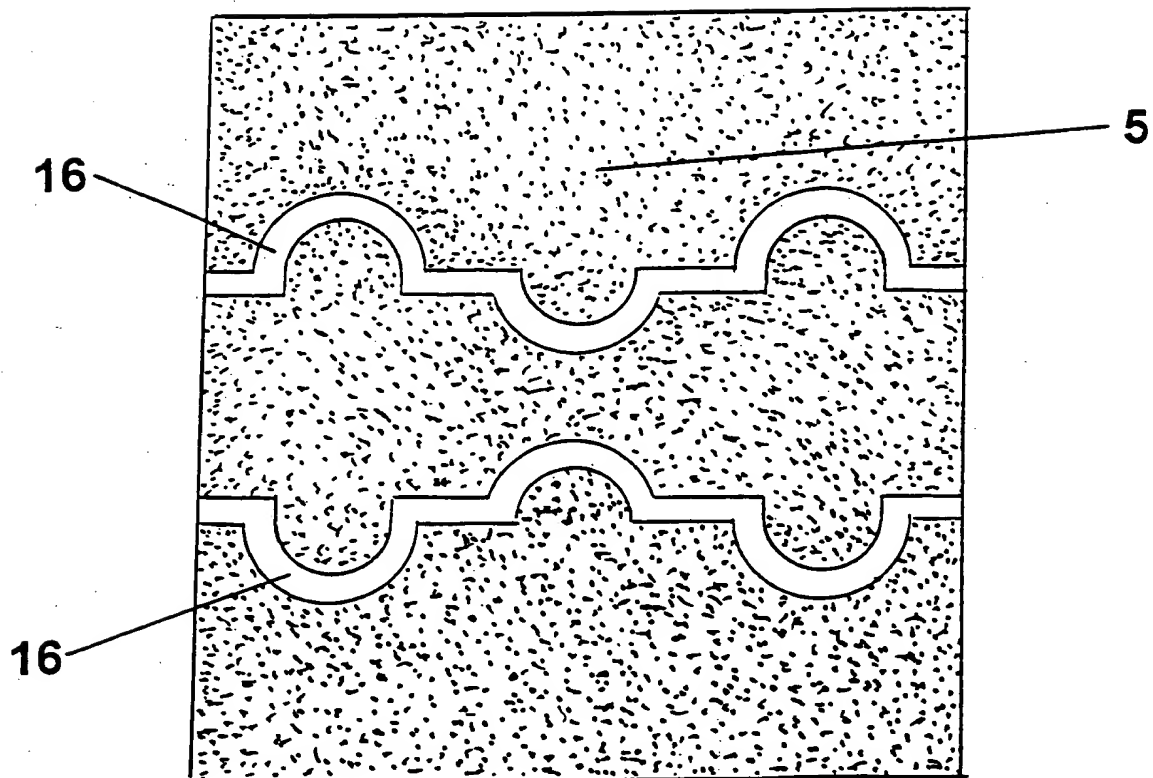
DE NORA S.p.A.

**FIGURA 8**

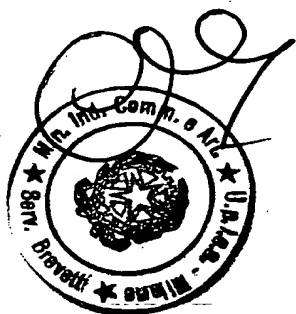
Federico de Nora

Vice Presidente

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Federico de Nora", written over the printed name and title.



MI 99 A 000 8 29

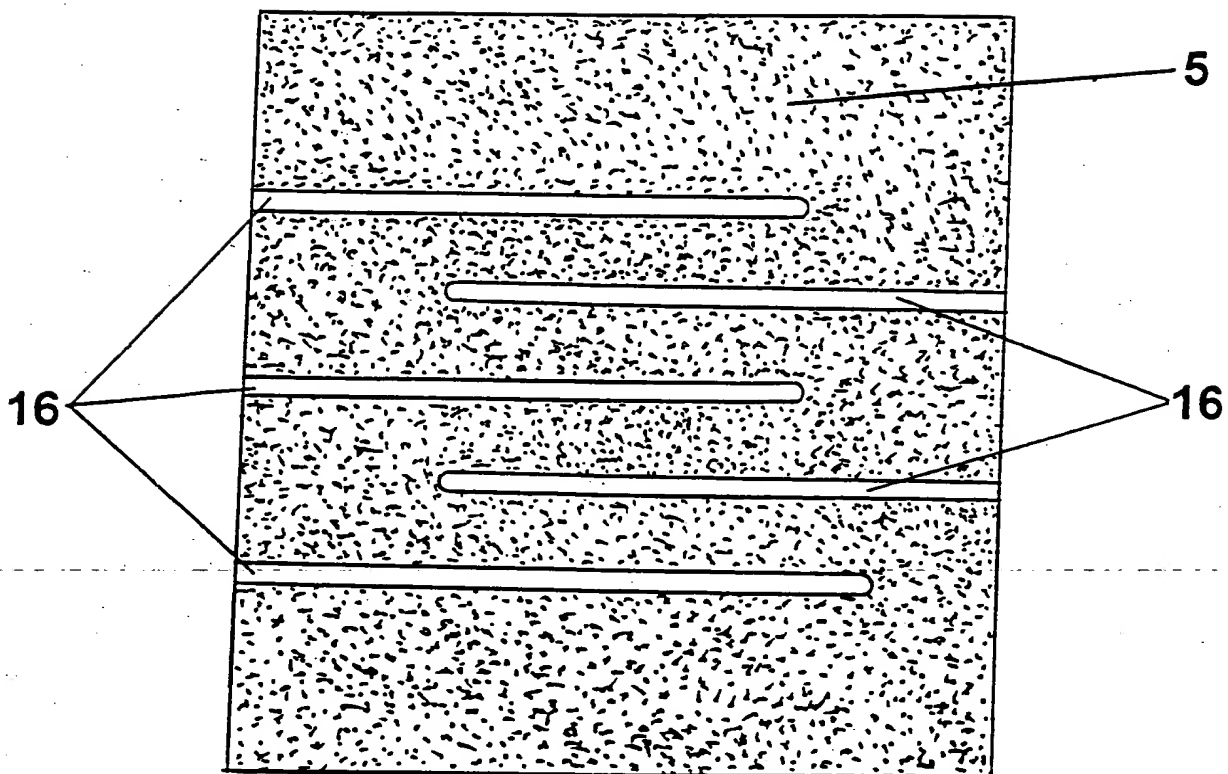


DE NORA S.p.A.

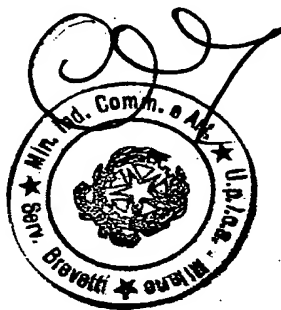
**FIGURA 9**

Federico de Nora

Vice Presidente



MI 99 A 000 8 29



DE NORA S.p.A.

**FIGURA 10**

Federico de Nora

Vice Presidente